

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2)

昭63-66861

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 昭和63年(1988)12月22日

C 08 L 75/04
C 08 G 18/80NGG
NFM7602-4J
7602-4J

発明の数 1 (全6頁)

⑮発明の名称 ポリ塩化ビニルを含まないプラスチック

⑯特 願 昭60-261599

⑰公 開 昭61-130319

⑱出 願 昭60(1985)11月22日

⑲昭61(1986)6月18日

優先権主張 ⑳1984年11月22日㉑西ドイツ(DE)㉒P3442646.9

㉓発 明 者 カール・ハインツ ク ドイツ連邦共和国 2303 ゲットロフ ヘレンストラーセ
ルツメル 25㉔発 明 者 エルンスト ローマー ドイツ連邦共和国 6940 ヴアインハイム ヴアイマラー
ストラーセ 23㉕発 明 者 トーマス スタンキー ドイツ連邦共和国 3100 ツエレ モールカムプ 84
グイツツ㉖出 願 人 ドクター アロイス ドイツ連邦共和国 3101 アーデルハイッドルフ(番地な
スタンキーグイツツ し)
ゲゼルシャフト ミツ
ト ベシユレンクター
ハフツング

㉗代 理 人 弁理士 北村 欣一 外2名

審 査 官 上 野 修

㉘参 考 文 献 特開 昭58-132016(JP, A)

1

2

㉙特許請求の範囲

1 次の成分、すなわち

(a) メチルメタクリレートホモポリマーまたはコ
ポリマー5~50重量%

(b) 可塑剤10~50重量%、及び

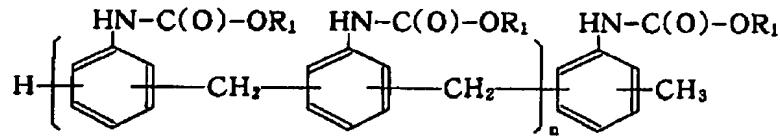
(c) 充填剤20~70重量%

から成るポリ塩化ビニルを含まないプラスチック
において、さらに次の成分、すなわち(d) ブロック化ポリイソシアネート2~30重量
%、ならびに(e) 脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミンまたは
芳香族ポリアミン0.2~5重量%を記載量で含むことを特徴とするポリ塩化ビニル
を含まないプラスチック。2 ブロック化ポリイソシアネートが、
一般式:
$$R(NH-C(O)-OR_1)_m$$
[式中、RはC₁~C₁₀アルキレン残基、シクロアル
5 ルキレン残基、または1個もしくは複数個の芳香
族核がC₁~C₄アルキル基もしくはハロゲン原子
の1個もしくは2個によつて任意に置換される2
価もしくは3価の単核もしくは多核の芳香族残基
であり、R₁はC₁~C₁₀アルキル残基、シクロアル
10 キル残基、またはC₁~C₄アルキル基の1個もし
くは2個によつて置換されたフェニル残基であ
り、mは整数2または3のいずれかである]、
または
次式:

BEST AVAILABLE COPY

3

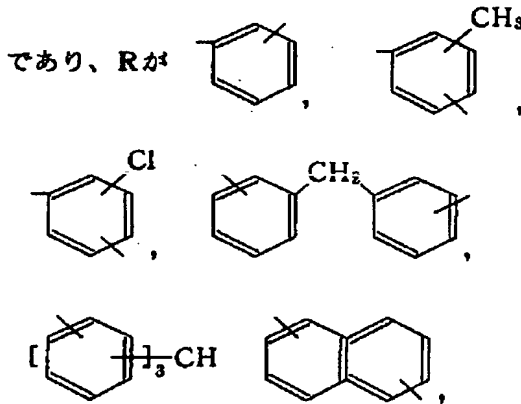
4



〔式中 R_1 は上記で定義した通りであり、 n は1～100までの整数である〕

で表わされるブロック化ポリイソシアネートであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のプラスチック。

3 前記一般式において残基 R_1 、が $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、シクロヘキシル、フェニル、 O ー、 m ーもしくは p ートリルまたは2, 3ー、2, 4ー、2, 5ーもしくは2, 6ージメチル置換フェニル



$C_1 \sim C_{10}$ アルキレン、または であ

ることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載のプラスチック。

4 ポリアミンがジアミンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれか1項に記載のプラスチック。

5 メチルメタクリレートコポリマーがメチルメタクリレートとブチルメタクリレートとのコポリマーであることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれか1項に記載のプラスチック。

6 可塑剤をセバシン酸、アジピン酸もしくはフタル酸のエステル、リン酸エステル、エポキシ化エステル或いは油ならびにポリマー可塑剤または窒素或いは硫黄含有可塑剤から成る群から選択す

ることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第5項のいずれか1項に記載のプラスチック。

7 充填剤が炭酸カルシウム、硫酸バリウム、滑石、黒鉛、カーボンブラックまたはこれらの物質の2種もしくは数種の混合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第6項のいずれか1項に記載のプラスチック。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

15 本発明は、特に自動車製造におけるスポット溶接シーリングに特に良好に適したポリ塩化ビニルを含まないプラスチックに関する。

(従来の技術)

プラスチックなる概念は、増量剤、安定剤、充填剤、表面活性剤及び稀釈剤のような特定の添加剤がさらに存在しうる可塑剤中にポリ塩化ビニルの完全な分散系を本質的にもたらすポリ塩化ビニルペーストを呼ぶために、最初用いられた。このポリ塩化ビニルプラスチックは特に、人造皮革、25 床敷き材、コーティング、コンベヤーベルトの製造及び回転成形に用いられる。

このようなプラスチックから一定条件下で遊離される塩化水素を含有するため、ポリ塩化ビニルをベースとするこのようなプラスチックの用途は30 限定されている。このように、このプラスチックは溶接継ぎ目を溶接シールする場合のシーリング材として、特に自動車車体をスポット溶接する場合の溶接シーリング材としては不適である。これは溶接の際にポリ塩化ビニルが分離するような温度状態になり、その結果溶接部分の腐蝕が生ずるからである。

しかし、いわゆるスポット溶接のシーリングは、防食の点でかなり重要である。

このため、ポリ塩化ビニルを含まないにも拘らず、その基本的性質とその利用性のためにプラスチックと呼ばれる一連の合成樹脂ペーストがすでに開発されている。本発明はこのような、ポリ塩化ビニルを含まないプラスチックに関する。

このようなプラスチックは西ドイツ特許出願公

開明細書第1479491号、米国特許明細書第2872429号、西ドイツ特許明細書第2529732号及び西ドイツ特許明細書第2454235号から公知である。

(発明が解決しようとする問題点)

これらの公知のプラスチックが全て、スポットシーリング材としてのプラスチックに課せられる要件を満たすとはかぎらない。

西ドイツ特許出願公開明細書第1479471号及び米国特許明細書第2872429号によるプラスチックは自動車の製造に用いるための十分な貯蔵安定剤を有していない。

西ドイツ特許明細書第2454235号及び西ドイツ特許明細書第2529732号から公知の、ポリ塩化ビニルを含まないプラスチックはたしかに満足すべき貯蔵安定性を有するが、スポット溶接シーリングに用いるためには別の欠点を有している。西ドイツ特許明細書第2454235号によるプラスチックはこのような用途に必要な接着強度を十分に有していない。西ドイツ特許明細書第2529732号では、少なくとも1個のN原子を環内に含む複素環化合物を接着促進剤として重合に含めることによつて接着強度のある程度の改良に成功している。しかし、これによつて備えられた実用的性質はスポット溶接シーリング材としての用途に十分なものではない。西ドイツ特許明細書第2529732号による複素環式ビニル化合物をベースとする接着促進剤を特にアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルと併用した場合には、実際の使用に必要な力学的荷重を受けると好ましくない性質を示すような比較的脆い生成物が得られる。このような種類の化合物は不快な臭気を発生させることから、自動車製造への大量使用に適していない。

西ドイツ特許明細書第2529732号による公知の、ポリ塩化ビニルを含まないプラスチックの特別な欠点は、このようなプラスチックから製造した継ぎ目シーリング材の低温における弾性に関するものである(−30℃におけるパー曲げ試験)。プラスチックをスポット溶接シーリング材として使用するためには、純粋な薄板に対して接着するばかりではなく、微粉状亜鉛含有ペイントで被覆された薄板に対しても良好に接着することが重要である。

西ドイツ特許明細書第2529732号によるプラスチックはこのような被覆を一部溶解するので、こ

の場合にも接着は不十分になる。

スポットシーリング材としてのプラスチック層の5mmまでの厚さが一般には必要である。

このように厚い被覆の場合には、シーリング材の展延性に特別な要件が課せられる。さらに、満足すべきスポット溶接シーリング材は十分な導電性を有さなければならない。しかし、従来の種類のプラスチックに導電性を高めるために黒鉛を添加することは、強度及び弾性に関して不利な効果をもたらす。

(問題点を解決するための手段)

本発明は前記の不都合を有しないポリ塩化ビニルを含まないプラスチックを提供することを目的とするもので、その発明は、次の成分、すなわち

- (a) メチルメタクリレートホモポリマーまたはコポリマー 5~50重量%、
 - (b) 可塑剤10~50重量%、及び
 - (c) 充填剤20~70重量%
- から成るポリ塩化ビニルを含まないプラスチックにおいて、さらに次の成分、すなわち
- (d) ブロック化ポリイソシアネート 2~30重量% ならびに
 - (e) 脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミンまたは芳香族ポリアミン0.2~5重量%
- を記載量で含むことを特徴とする。

本発明によるポリ塩化ビニルを含まないプラスチックの有利な態様は実施態様から察知されるものである。

本発明によるポリ塩化ビニルを含まないプラスチックは、他の公知のアクリレート系またはメタクリレート系のポリ塩化ビニルを含まないプラスチックと同様に、充填剤とともに適当な可塑剤中に分散させたメタクリル酸エステルポリマーを含んでいる。

これには、本発明によるとメチルメタクリレートのホモポリマーまたはコポリマーが用いられる。この場合にメチルメタクリレートコポリマーは、このようなプラスチックに対してすでに用いられている公知の種類のいずれかでありうる。例えば西ドイツ特許明細書第2454235号に記載されているようなコポリマーを用いることができる。しかし、特に好ましいメチルメタクリレートコポリマーはメチルメタクリレートとブチルメタクリレートから成るものである。

可塑性は全体の組成に合わせて、本来公知のPVC可塑剤またはその他の可塑剤から選択することができる。このような可塑剤は一般に周知の市販品である。可塑剤（複数の場合も）は、アジピン酸エステル、フタル酸エステル、セバシン酸エステル、リン酸エステル、エポキシ化脂肪酸エステル或いは油ならびにポリマー可塑剤または窒素含有或いは硫黄含有可塑剤から成る群から選択することができる。この場合に、形成されるプラスチックが好ましいペースト様稠度を有するよう

に、可塑剤を選択すべきである。適切な可塑剤の例は、ジオクチルフタレート、セバシン酸、アジピン酸またはフタル酸のエステルをベースとする可塑剤（例えば、市販品のEdenol D81）、エポキシ化脂肪酸誘導体、エステルおよびエポキシ化大豆油（Reoplastの商品名を有する市販品、例えば、Reoplast39, Reoplast42）、またはリン酸エステル（Santicizerの名称で市販されている製品）である。

充填剤は例えば炭酸カルシウム、硫酸バリウム、滑石、黒鉛、カーボンブラックまたはこのような物質の任意の混合物である。

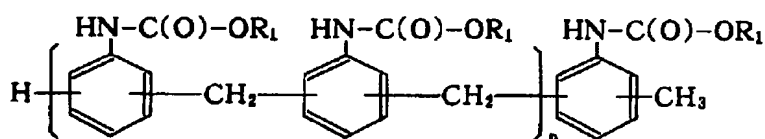
* 本発明によるポリ塩化ビニルを含まないプラスチックの前記成分は、例えば西ドイツ特許明細書第2454235号による公知のアクリレート系の、ポリ塩化ビニルを含まないプラスチックの対応する成分を包括する。このような本来公知の成分は、完成したプラスチックに要求される使用性を考慮して、公知の物質を使用して任意に変えられる。本出願に明確に記載されていないが、アクリレート系のプラスチックへの使用が本来公知であるような、メチルメタクリレートポリマー、可塑剤または充填剤の使用は、本発明によるプラスチックを特徴づける下記の他の2成分と組合せる場合に、本発明の範囲に含まれることになる。

本発明によるプラスチックは、ブロック化ポリイソシアネート2〜30重量%、および脂肪酸、脂環式または芳香族ポリアミン0.2〜5重量%を含有することを特徴とする。

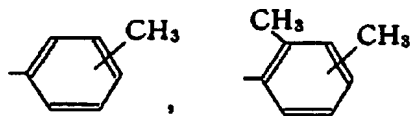
ブロック化ポリイソシアネートは、2つの一般式によつて表わされる2つの化合物群に属する。すなわち、次の一般式によつて表わされるものである：



* または



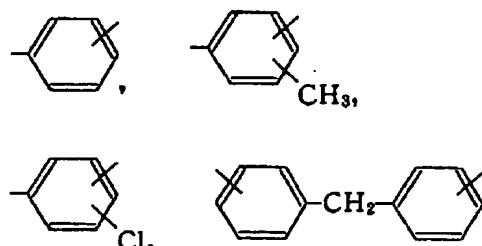
この2つの一般式において、 R_1 はそれぞれ、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル残基、シクロアルキル残基、特にシクロヘキシル残基および非置換もしくは置換フェニル残基、特に $C_1 \sim C_4$ アルキル置換フェニル残基を意味し、 $C_1 \sim C_4$ アルキル置換フェニル残基としては、次の一般式：



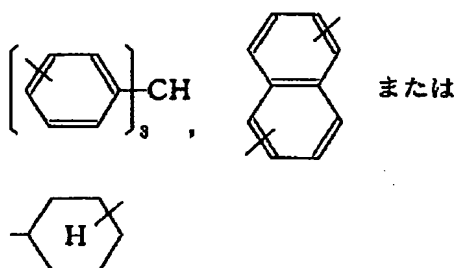
で表わされるような、O-, m-及びp-トリル残基、ならびに2-, 3-, 2, 4-, 2, 5-及び2, 6-ジメチル置換フェニル残基が特に好ましい。

最初の一般式におけるRは、直鎖もしくは分枝鎖の $C_1 \sim C_{10}$ アルキレン残基、特にシクロヘキシ

レン残基、または2価もしくは3価の単核もしくは多核芳香族残基であり、芳香族残基の芳香族核は $C_1 \sim C_4$ アルキル置換基またはハロゲン置換、特にクロル置換基もしくはブロム置換基を有するもので、この場合に芳香族核は適当な置換もしくは非置換フェニレンまたはナフチレン残基でありうる。好ましい残基は次の一般式：



9



で表わされるものである。

上記の一般式における m は2または3の値を有し、 n は1~100の整数である。

このようなブロック化ポリイソシアネートの一部は市販品であり、Desmocap11、Desmocap1280、Desmodur BL1100、Desmodur BL1265またはUraflex 53613の名称で入手される。

ブロック化ポリイソシアネートは脂肪族及び／または脂環式及び／または芳香族ポリアミン、特にジアミンとともに用いられる。

使用可能なジアミンも市販品であり、例えばLaromin C260、Laromin A372またはLaromin C252(ジプロピレントリアミン)の商品名を有する製品を用いることができる。

ブロック化ポリイソシアネートは高濃度のジアミンと併用して、アクリレートベースの一部に代わることもできるが、この場合にはこれをむしろ合成樹脂材の成分と見なすべきである。合成樹脂材の影響は低濃度では、あまり目立たず、本発明による2成分は主として接着促進機能を果たす。ブロック化ポリイソシアネートとポリアミンをプラスチックの基本成分中に重合する必要のないことは、本発明によるポリ塩化ビニルを含まないプラスチックの1つの利点がある。先行技術によると、接着促進剤を重合に加えることが必要であるため、例えばペルオキシドのようなラジカル形成剤を添加しなければならず、このラジカル形成剤の存在が一般に、貯蔵安定剤に不利な影響を与えることになる。

今までに述べた例の他に、チキソトロピー化剤も混合物全体の0.05~1重量%の量で、本発明によるポリ塩化ビニルを含まないプラスチックに混入することができる。

(実施例)

以下、幾つかの実施例に基づいて、本発明をさ

10

らに詳細に説明する。

実施例 1

次の組成のプラスチックを製造した。

ブチルメタクリレート／メチルメタクリレート

5 (25/75) 25重量%

ジオクチルフタレート 20重量%

黒鉛 5重量%

チヨーク 39重量%

ブロック化ポリイソシアネート (商品名

10 Desmocap11) 10重量%

脂環式ジアミン (商品名Laromin C260)

1重量%

このプラスチックをビード塗布装置によつて車体薄板上に塗布し、5mm厚さに塗りつぶした。

170℃において20分以内にゲル化が生じた。25℃において、この薄板を30mmφのバーを中心にして曲げた。この場合に、試験片は破壊しなかった。

対称例

実施例1に記載した成分から実施例1に記載した量でプラスチックを製造した。但しこの場合にはポリイソシアネートもジアミンも用いなかった。この代りに、公知の接着促進剤としてトリメチロールプロパントリアクリレート9重量%を用いた。

ゲル化は170℃において20分以内に生じた。30mmφのバーを中心として曲げた際に、試験片は破壊した(試験温度25℃)。

実施例 2

次の組成のプラスチックを製造した。

30 ブチルメタクリレート／メチルメタクリレートコポリマー (25/75) 20重量%

ジオクチルフタレート 20重量%

黒鉛 5重量%

重晶石 38.5重量%

35 ブロック化ポリイソシアネート (Desmocap11) 15重量%

脂環式ジアミン (Laromin C260) 1.5重量%

このプラスチックをビード塗布装置によつて車体薄板上に塗布し、5mm厚さに塗りつぶした。ゲル化は170℃において20分以内に生じた。

25℃において30mmφのバーを中心として薄板を曲げた。この場合に試験片は破壊しなかった。

(発明の効果)

このように、本発明によれば、加工の際に不快

11

な臭気が発生しないことはもとより、低温においても良好な弾性を示し、純粋な薄板に対しても、微粉状亜鉛含有ペイントで被覆された亜鉛化薄板

12

に対してもすぐれた接着性を示すポリ塩化ビニルを含まないプラスチックゾルを提供できる効果を有する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.